

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-040390

(43)Date of publication of application : 26.02.1986

(51)Int.Cl.

C09K 11/86  
G21K 4/00

(21)Application number : 59-163361

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1984

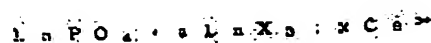
(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI

## (54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND PREPARATION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel fluorescent substance, activated with Ce, and capable of emitting light in a near ultraviolet W blue region by excitation with radiation of X-rays, ultraviolet rays, electron rays, etc., by firing a raw material mixture for the fluorescent substance in a weakly reducing atmosphere at a specific temperature.

CONSTITUTION: A rare earth halophosphate fluorescent substance, expressed by the composition formula (Ln is Y, La, Gd or Lu; X is F, Cl, Br or I; a is  $0.1 \leq a \leq 10.0$ ; x is  $0 < x \leq 0.2$ ), activated with Ce, and obtained by firing a raw material mixture for the fluorescent substance in a weakly reducing atmosphere at  $500 \sim 1,400^\circ \text{C}$ , preferably  $700 \sim 1,200^\circ \text{C}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-40390

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月26日

C 09 K 11/86  
G 21 K 4/00

7215-4H  
6656-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑮ 特 願 昭59-163361

⑯ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑰ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑱ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地  
会社

⑲ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

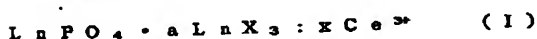
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

### 1. 組成式(I):



(ただし、LnはY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり; XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; そしてaは0.1 ≤ a ≤ 10.0の範囲の数値であり、xは0 < x ≤ 0.2の範囲の数値である)

で表わされるセリウム賦活希土類ハロ磷酸塩蛍光体。

2. 組成式(I)におけるaが0.5 ≤ a ≤ 9.5の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるaが1.0 ≤ a ≤ 8.0であることを特徴とする特許請求の範囲第

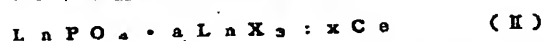
2項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)におけるLnがYおよびLaのうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)におけるXがClおよびBrのうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)におけるxが10<sup>-4</sup> ≤ x ≤ 10<sup>-2</sup>の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

### 7. 化学量論的に組成式(II):



(ただし、LnはY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり; XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; そしてaは0.1 ≤ a ≤ 10.0の範囲の数値であり、xは0 < x ≤ 0.2の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料配合

物を調製したのち、この混合物を真空雰囲気中で500乃至1400℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、Ln、X、aおよびxの定義は前述と同じである)

で表わされるセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体の製造法。

8. 組成式(II)におけるaが $0.5 \leq a \leq 9.5$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

9. 組成式(II)におけるaが $1.0 \leq a \leq 8.0$ であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

10. 組成式(II)におけるLnがYおよびLaのうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

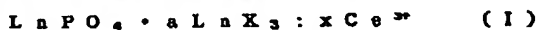
11. 組成式(II)におけるXがClおよびBrのうちの少なくとも一種であることを特徴と

す。ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンである)が知られている。たとえば特開昭55-12144号公報に開示されているように、この蛍光体はX線、電子線および紫外線などの放射線で励起したのち可視乃至赤外線領域の電磁波で励起すると近紫外発光(輝光発光)を示し、放射線像変換方法に用いられる輝光性蛍光体として有用であることが見出されている。

#### [発明の要旨]

本発明は、上記セリウム賦活希土類オキシハロゲン化物蛍光体とは異なる新規なセリウム賦活希土類ハロゲン化物系蛍光体およびその製造法を提供することを目的とするものである。

本発明の蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、LnはY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数

する特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

12. 組成式(II)におけるxが $10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

13. 蛍光体原料混合物の焼成を700乃至1200℃の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### [発明の分野]

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、セリウムにより賦活されている希土類ハロ燐酸塩蛍光体およびその製造法に関するものである。

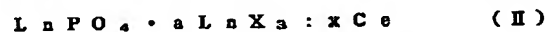
##### [発明の技術的背景]

セリウムで賦活したハロゲン化物系蛍光体の一種として、従来よりセリウム賦活希土類オキシハロゲン化物蛍光体( $\text{LnOX} : \text{Ce}$ 、ただしLnはY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；Xは

値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体である。

また、本発明のセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式(II)：



(ただし、LnはY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を真空雰囲気中で500乃至1400℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

組成式(I)で表わされる本発明のセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体は、X線、紫外線、電

子線などの放射線を照射した後、500～850 nmの波長領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を示す。

また、組成式(I)で表わされる本発明のセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示す。

#### [発明の構成]

本発明のセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体は、たとえば、以下に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

- 1)  $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$  からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類酸化物、
- 2)  $P_2O_5$ 、
- 3)  $YF_3$ 、 $YCl_3$ 、 $YBr_3$ 、 $YI_3$ 、 $LaF_3$ 、 $LaCl_3$ 、 $LaBr_3$ 、 $LaI_3$ 、 $GdF_3$ 、 $GdCl_3$ 、 $GdBr_3$ 、 $GdI_3$

値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式(II)において希土類元素を表わす $Ln$ は $Y$ および $La$ のうちの少なくとも一種であるのが好ましく、ハロゲンを表わす $X$ は $Cl$ および $Br$ のうちの少なくとも一種であるのが好ましい。希土類ハロゲン化物の含有量を表わす $a$ 値は $0.5 \leq a \leq 9.5$ の範囲にあるのが好ましく、特に好ましくは $1.0 \leq a \leq 8.0$ の範囲である。同じく輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式(II)においてセリウムを賦活量を変わす $x$ 値は $10^{-6} \leq x \leq 10^{-4}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

- i) 上記1)、2)、3)および4)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

$LuF_3$ 、 $LuCl_3$ 、 $LuBr_3$ および $LuI_3$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類ハロゲン化物、

- 4) ハロゲン化物、酸化物、燐酸塩、硫酸塩などのセリウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

を用意する。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム( $NH_4X$ ;ただし、 $X$ は $Cl$ 、 $Br$ または $I$ である)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)の希土類酸化物、2)の五酸化リン、3)の希土類ハロゲン化物および4)のセリウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



(ただし、 $Ln$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ および $Lu$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり； $X$ は $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ および $I$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数

ii) まず、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物を100℃以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記4)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)、2)、3)および4)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法を利用してもよい。

上記i)およびii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

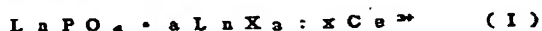
次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は500～1400℃の範囲が適当であり、好ましくは700～1200℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には

0.5~8時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの還元性の雰囲気を利用する。上記2)の蛍光体原料として、セリウムの価数が四価のセリウム化合物が用いられる場合には、焼成過程において上記還元性の雰囲気によって四価のセリウムは三価のセリウムに還元される。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造されるセリウム賦活希土類ハロ磷酸塩蛍光体は、

組成式 (I) :



(ただし、LnはY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；XはF、Cl、BrおよびIからなる

が明らかである。

以上、本発明の蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよび励起スペクトルについて説明したが、X線および電子線励起の場合の瞬時発光スペクトルも、第1図に示される紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルとほぼ同様であることが確認されている。

本発明のセリウム賦活希土類ハロ磷酸塩蛍光体はX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、500~850nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を示す。

第2図は、本発明のセリウム賦活希土類ハロ磷酸塩蛍光体の具体例である $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の輝光励起スペクトルである。

第2図から、本発明の蛍光体は放射線照射後500~850nmの波長領域の電磁波で励起すると輝光を示すことが明らかである。

また、上記本発明の蛍光体の輝光発光スペクト

ルより選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるものである。

本発明のセリウム賦活希土類ハロ磷酸塩蛍光体はX線、紫外線、電子線などの放射線で励起すると近紫外乃至青色領域(発光のピーク波長：約420nm)に瞬時発光を示す。

第1図は、本発明のセリウム賦活希土類ハロ磷酸塩蛍光体の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを例示するものである。第1図において曲線1および2はそれぞれ、

1 :  $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$   
蛍光体の発光スペクトル

2 :  $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$   
蛍光体の励起スペクトル

である。

第1図から、本発明の蛍光体は紫外線励起下において近紫外乃至青色領域に瞬時発光を示すこと

は、瞬時発光スペクトル(第1図の曲線1)に一致する。

以上 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の場合を例にとって、本発明のセリウム賦活希土類ハロ磷酸塩蛍光体の輝光励起スペクトルおよびその輝光発光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝光励起スペクトルおよびその輝光発光スペクトルは上述とほぼ同様であることが確認されている。

第3図は、本発明の $\text{LaPO}_4 \cdot a \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$ 蛍光体におけるa値と輝光強度[80KVpのX線を照射したのちHe-Neレーザー光(632.8nm)で励起した時の輝光強度]との関係を示すグラフである。

第3図から明らかなように、a値が $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲にある本発明の $\text{LaPO}_4 \cdot a \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$ 蛍光体のうちでも、a値が $0.5 \leq a \leq 9.5$ の範囲にある蛍光体は高輝度の輝光を示す。

なお、上記蛍光体についてのa値と瞬時発光強

度との関係も第3図と同じような関係にある。さらに、 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$  蛍光体以外の本発明の蛍光体についても、 $a$  値と輝度、輝度および瞬時輝度それぞれとの関係は第3図と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて使用される輝度性蛍光体利用の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、あるいは同じく医療診断および物質の非破壊検査を目的とする放射線写真法に用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として非常に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

#### 〔実施例1〕

酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 325.8g、五酸化リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 70.97g、臭化ランタ

ンの代りにそれぞれ、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 225.8gおよび臭化イットリウム ( $\text{YBr}_3$ ) 328.9gを用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のセリウム賦活臭化磷酸イットリウム蛍光体 ( $\text{YPO}_4 \cdot 0.5 \text{YBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$ ) を得た。

次に、実施例1で得られた蛍光体を紫外線で励起した時の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを測定した。その結果を第1図に示す。

上述のように第1図において曲線1、2はそれぞれ、 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$  蛍光体 (実施例1) についての

1: 発光スペクトル

2: 励起スペクトル

である。

また、実施例1で得られた  $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$  蛍光体に管電圧80KVのX線を照射した後500~850nmの波長領域の光で励起した時の、輝度発光のピーク波長

( $\text{LaBr}_3$ ) 378.9gおよび酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) 0.344gをボールミルを用いて充分混合した。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて1100℃の温度で2時間かけて行なった。焼成が完了したのち焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、粉末状のセリウム賦活臭化磷酸ランタン蛍光体 ( $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaBr}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$ ) を得た。

#### 〔実施例2〕

実施例1において、臭化ランタンの代りに塩化ランタン ( $\text{LaCl}_3$ ) 245.3gを用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のセリウム賦活塩化磷酸ランタン蛍光体 ( $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5 \text{LaCl}_3 : 0.001 \text{Ce}^{3+}$ ) を得た。

#### 〔実施例3〕

実施例1において、酸化ランタンおよび臭化

(420nm)における輝度励起スペクトルを測定した。その結果を第2図に示す。

さらに、実施例1~3で得られた各蛍光体に管電圧80KVのX線を照射した後He-Neレーザ (波長: 632.8nm) で励起した時の輝度発光強度を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表

相対輝度発光強度	
実施例1	100
実施例2	60
実施例3	65

#### 〔実施例4〕

実施例1において、臭化ランタンの量を磷酸ランタン1モルに対して0~10.0モルの範囲で変化させること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、臭化ランタンの含有量の

異なる各種のセリウム賦活臭化燐酸ランタン蛍光体 ( $\text{LaPO}_4 \cdot a\text{LaBr}_3 : 0.001\text{Ce}^{3+}$ ) を得た。

次に、実施例4で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後He-Neレーザー(波長: 632.8nm)で励起した時の輝度蛍光強度を測定した。その結果を第3図に示す。

第3図は、 $\text{LaPO}_4 \cdot a\text{LaBr}_3 : 0.001\text{Ce}^{3+}$  蛍光体における臭化ランタンの含有量(a値)と輝度蛍光強度との関係を示すグラフである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体の具体例である $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{LaBr}_3 : 0.001\text{Ce}^{3+}$  蛍光体の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトル(それぞれ曲線1および2)を示す図である

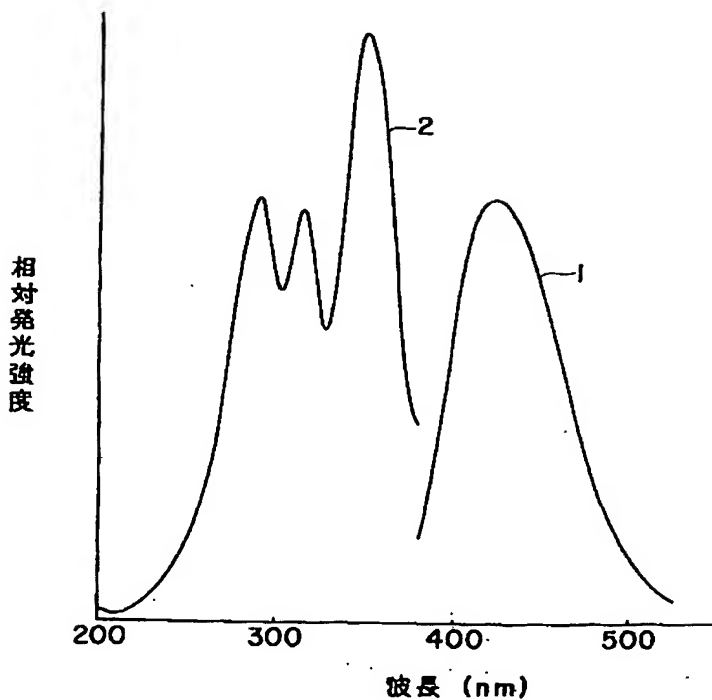
第2図は、本発明のセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体の具体例である $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{LaBr}_3 : 0.001\text{Ce}^{3+}$  蛍光体の輝度励起スペクトル

を示す図である。

第3図は、本発明のセリウム賦活希土類ハロ燐酸塩蛍光体の具体例である $\text{LaPO}_4 \cdot a\text{LaBr}_3 : 0.001\text{Ce}^{3+}$  蛍光体におけるa値と輝度蛍光強度との関係を示すグラフである。

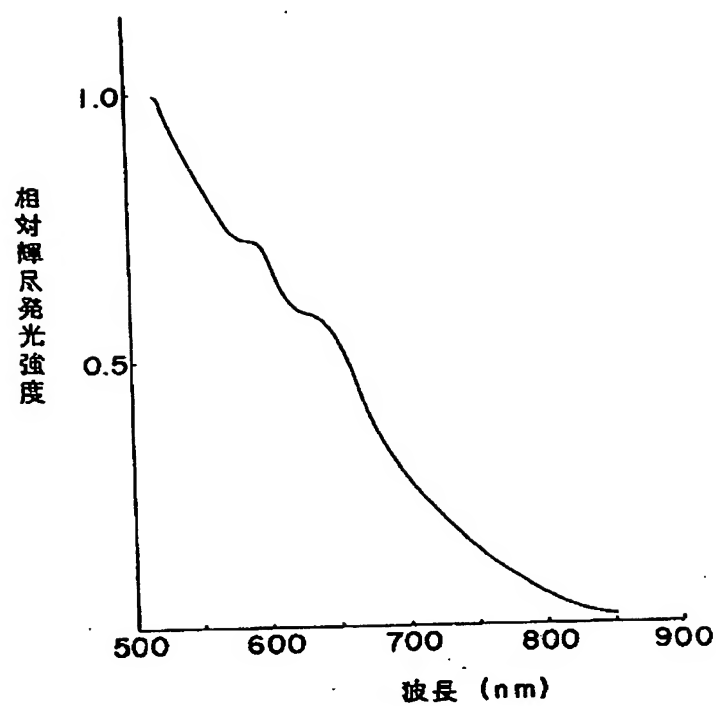
特許出願人 富士写真フイルム株式会社  
代理人 弁理士 柳川 審 男

第 1 図

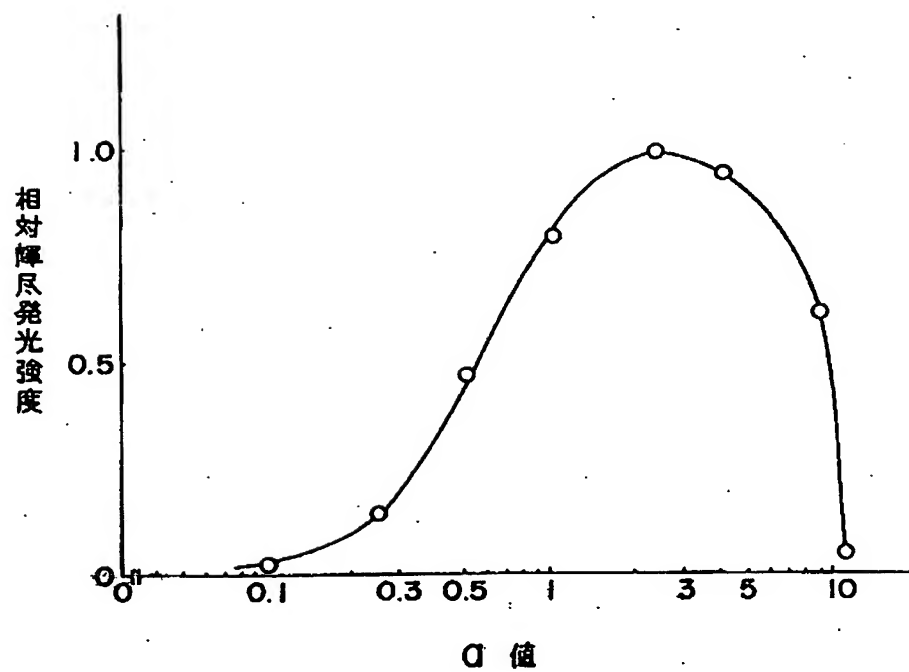




第 2 圖



第 3 圖



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.